

**MICROENCAPSULATED TONER COMPOSITION**

**Publication number:** JP4296869  
**Publication date:** 1992-10-21  
**Inventor:** GIYUERINO SAKURIPANTO; BEN ESU ONGU; BIN AARU SHIE; ROBAATO MAKUNAMARA  
**Applicant:** XEROX CORP  
**Classification:**  
- International: G03G9/08; C08G18/72; G03G9/087; G03G9/093;  
G03G9/08; C08G18/00; G03G9/087; G03G9/093;  
(IPC1-7): G03G9/08; G03G9/087  
- European: C08G18/72P; G03G9/093  
**Application number:** JP19910346636 19911227  
**Priority number(s):** US19910637697 19910107

**Also published as:** US5213934 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP4296869**

**PURPOSE:** To produce a microcapsule toner having resistivity to flocculation and blocking.

**CONSTITUTION:** This microcapsule toner contains cores contg. coloring agents and a binder polymer and shells enclosing these cores and contg. a shell polymer. The binder polymer is partly chemically grafted with the shell polymer.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-296869

(43)公開日 平成4年(1992)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> G 0 3 G 9/08 9/087	識別記号 3 1 1	序内整理番号 7144-2H	F I	技術表示箇所 7144-2H G 0 3 G 9/08 3 2 5
---	---------------	-------------------	-----	--------------------------------------

審査請求 未請求 請求項の数37(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平3-346636
(22)出願日	平成3年(1991)12月27日
(31)優先権主張番号	07/637697
(32)優先日	1991年1月7日
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	590000798 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644 ロチエスター ゼロックス スクエア (番地なし)
(72)発明者	ギュエリノ サクリバント カナダ エヌ1アール 7ダブリュー2 オンタリオ ケンブリッジ ヒースウッド 12
(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マイクロカプセルトナー組成物

## (57)【要約】

【目的】凝集及びブロッキングに対して抵抗性であるマイクロカプセルトナーを提供することにある。

【構成】着色剤及びバインダーポリマーを含むコア；及び前記のコアを包囲し、且つシェルポリマーを含むシェル；を含み、前記のバインダーポリマーの一部が前記のシェルポリマーに化学的にグラフトされていることを特徴とするマイクロカプセルトナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤及びバインダーポリマーを含むコア；及び前記のコアを包囲し、且つシェルポリマーを含むシェル；を含み、前記のバインダーポリマーの一部が前記のシェルポリマーに化学的にグラフトされていることを特徴とするマイクロカプセルトナー。

【請求項2】 前記のバインダーポリマーの層が前記のシェルの内表面に化学的にグラフトされている請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記のバインダーポリマーの前記の部分が、多官能試薬と前記のバインダーポリマー及び前記のシェルポリマーの前駆体との反応生成物であるスペーサー結合により前記のシェルポリマーに化学的にグラフトされている請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 前記のバインダーポリマーの前記の部分が前記のシェルポリマーに直接グラフトされている請求項1に記載のトナー。

【請求項5】 バインダーポリマーがアクリレートポリマー、メタクリレートポリマー、ステレンとステレンポリマーからなる群から選ばれ、且つシェルポリマーがポリ尿素、ポリエーテル-尿素、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項1に記載のトナー。

【請求項6】 バインダーポリマーがアクリレートコポリマー、メタクリレートコポリマー、またはステレンコポリマーである請求項5に記載のトナー。

【請求項7】 多官能試薬が少なくとも一個の縮合官能基及び少なくとも一個の遊離基重合性官能基を含む請求項3に記載のトナー。

【請求項8】 緩合官能基がNCO、COCl、COBr、OCOCl、OH、またはNH<sub>2</sub>であり、且つ遊離基重合性官能基がビニル基である請求項7に記載のトナー。

【請求項9】 シェルポリマーがポリ尿素であり、且つバインダーポリマーがアルキルメタクリレートポリマーである請求項1に記載のトナー。

【請求項10】 シェルポリマーがポリ尿素であり、且つバインダーポリマーがアルキルアクリレートポリマーである請求項1に記載のトナー。

【請求項11】 シェルポリマーがポリ尿素であり、且つバインダーポリマーがアクリレートコポリマーまたはメタクリレートコポリマーである請求項1に記載のトナー。

【請求項12】 トナーが表面添加剤を含む請求項1に記載のトナー。

【請求項13】 表面添加剤が導電性添加剤、流動助剤及び表面レリース剤からなる群から選ばれる請求項12に記載のトナー。

【請求項14】 表面添加剤がカーボンブラック、コロイドシリカ、及びステアリン酸亜鉛からなる群から選ばれる請求項12に記載のトナー。

【請求項15】 前記の多官能試薬がイソシアネート-エチルメタクリレート、2-イソシアネート-エチルアクリレート、3-イソシアネート-プロピルメタクリレート、3-イソシアネート-プロピルアクリレート、イソシアネート-ブチルメタクリレート、イソシアネート-ブチルアクリレート、イソシアネート-ベンチルメタクリレート、イソシアネート-ベンチルアクリレート、イソシアネート-ヘキシルメタクリレート、イソシアネート-ヘキシルアクリレート、イソシアネート-ヘプチルメタクリレート、イソシアネート-ヘプチルアクリレート、イソシアネート-オクチルメタクリレート、イソシアネート-オクチルアクリレート、イソシアネート-ラウリルメタクリレート、イソシアネート-デカンメタクリレート、m-イソシアネート-スチレン、ロイソシアネート-スチレン、o-イソシアネート-スチレン、m-イソシアネート-α-メチルスチレン、o-イソシアネート-α-メチルスチレン、ロイソシアネート-α-メチルスチレン、(3-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(2-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(4-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(3-イソシアネート-フェニル)-アクリレート、2-アミノ-エチルアクリレート、3-アミノ-プロピルメタクリレート、3-アミノ-プロピルアクリレート、アミノ-ブチルメタクリレート、アミノ-ベンチルメタクリレート、アミノ-ヘキシルメタクリレート、アミノ-ヘキシルアクリレート、アミノ-ヘプチルメタクリレート、アミノ-ヘプチルアクリレート、アミノ-オクチルメタクリレート、アミノ-オクチルアクリレート、アミノ-ラウリルメタクリレート、アミノ-デカンメタクリレート、2-(2-アミノ-エチル)アクリレート、3-アミノ-プロピルメタクリレート、3-アミノ-プロピルアクリレート、アミノ-ブチルメタクリレート、アミノ-ブチルアクリレート、アミノ-ベンチルメタクリレート、アミノ-ヘキシルメタクリレート、アミノ-ヘキシルアクリレート、アミノ-ヘプチルメタクリレート、アミノ-ヘプチルアクリレート、アミノ-オクチルメタクリレート、アミノ-オクチルアクリレート、アミノ-ラウリルメタクリレート、アミノ-デカンメタクリレート、及び1-(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-3-(1-メチルエチニル)-ベンゼンからなる群から選ばれる請求項3に記載のトナー。

【請求項16】 前記の多官能試薬がビス-N, N'-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ビス-N, N'-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、ビス-N, N'-(3-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、ビス-N, N'-(3-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、2, 4-ジイソシアネート-スチレン、

3

2, 4-ジイソシアネートースチレン、2, 3-ジイソシアネートースチレン、2, 5-ジイソシアネートースチレン、3, 5-ジイソシアネートースチレン、2, 3-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 4-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、ビス(N-エチル-2-メタクリルアミド)アミン、ビス(N-エチル-2-アクリルアミド)アミン、2, 4-ジアミノスチレン、2, 5-ジアミノスチレン、3, 5-ジアミノスチレン、2, 3-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 5-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、N-アクリロイルトリス-(ヒドロキシメチル)-アミノメタン、1, 3-ジメタクリロイル-4, 6-ジイソシアネートベンゼン、及び1, 3-ジメタクリロイル-4, 6-ジアミノ-ベンゼンからなる群から選ばれる請求項3に記載のトナー。

【請求項17】コアーバインダーモノマー、油溶性シェルモノマー、及び着色剤を含む混合物を生成し；前記の混合物を水性表面活性剤溶液中に分散させて均一な微小液滴懸濁液を生成し；前記の懸濁液に水溶性シェルモノマーを添加することにより前記の懸濁液をシェルを形成する界面重結合にかけ；ついでコアーバインダーを形成する重合を行う(コアーバインダーの一部はシェルに化\*)

\*学的にグラフトされている)ことを特徴とするマイクロカプセルトナーの調製法。

【請求項18】前記のコアーバインダーを形成する重合が遊離基重合である請求項17に記載の方法。

【請求項19】前記のコアーバインダーの一部が多官能試薬により前記のシェルに化学的にグラフトされている請求項17に記載の方法。

【請求項20】前記の多官能試薬が前記の分散工程中に油溶性シェルモノマーと反応し、前記のコアーバインダーを形成する重合中にバインダーモノマーと反応する請求項19に記載の方法。

【請求項21】前記の多官能試薬が界面重結合中に水溶性シェルモノマーと反応し、前記のコアーバインダーを形成する重合中にバインダーモノマーと反応する請求項19に記載の方法。

【請求項22】多官能試薬が式：

Y-R-X

(式中、Rはポリアルキレン部分、ポリシロキサン部分、ポリエーテル部分、及びペルフルオロカーボン部分からなる群から選ばれ；Yはメタクリルオキシ、アクリルオキシ、メタクリルアミド、アクリルアミドまたはスチリルであり；且つXは-OH、-NH<sub>2</sub>、-NCO、-COCl、-OCOClまたはエポキシである)により表される請求項19に記載の方法。

【請求項23】多官能試薬が

【化1】



(式中、Rはアルキル基であり、且つnは10~1000である)である請求項19に記載の方法。

【請求項24】前記の多官能試薬がイソシアネート-エチルメタクリレート、2-イソシアネート-エチルアクリレート、3-イソシアネート-プロピルメタクリレート、3-イソシアネート-プロピルアクリレート、イソシアネート-ブチルメタクリレート、イソシアネート-ブチルアクリレート、イソシアネート-ベンチルメタクリレート、イソシアネート-ベンチルアクリレート、イソシアネート-ヘキシルメタクリレート、イソシアネート-ヘキシルアクリレート、イソシアネート-ヘプチルメタクリレート、イソシアネート-ヘプチルアクリレート、イソシアネート-オクチルメタクリレート、イソシアネート-オクチルアクリレート、イソシアネート-ドデカンメタクリレート、m-イソシアネートースチレン、p-イソシアネートースチレン、o-イソシアネートースチレン、m-イソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、o-イソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、p-イソシアネ-

ト- $\alpha$ -メチルスチレン、(3-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(2-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(4-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(3-イソシアネート-フェニル)-アクリレート、2-アミノ-エチルアクリレート、3-アミノ-プロピルメタクリレート、3-アミノ-ブチルメタクリレート、アミノ-ブチルアクリレート、アミノ-ベンチルメタクリレート、アミノ-ベンチルアクリレート、アミノ-ヘキシルメタクリレート、アミノ-ヘプチルメタクリレート、アミノ-ヘプチルアクリレート、アミノ-オクチルメタクリレート、アミノ-ラウリルメタクリレート、アミノ-オクチルアクリレート、アミノ-ドデカンメタクリレート、2-(2-アミノ-エチル)アクリレート、3-アミノ-ブロピルメタクリレート、3-アミノ-ブロピルアクリレート、アミノ-ブチルメタクリレート、アミノ-ブチルアクリレート、アミノ-ベンチルメタクリレート、アミノ-ヘキシルメタクリ

レート、アミノ-ヘキシルアクリレート、アミノ-ヘブチルメタクリレート、アミノ-ヘブチルアクリレート、アミノ-オクチルメタクリレート、アミノ-オクチルアクリレート、アミノ-ラウリルメタクリレート、アミノ-ドデカンメタクリレート、及び1-(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-3-(1-メチルエチニル)-ベンゼンからなる群から選ばれる請求項19に記載の方法。

【請求項25】 前記の多官能試薬がビス-N, N'(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ビス-N, N'(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、ビス-N, N'(3-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、ビス-N, N'(3-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、2,4-ジイソシアネートースチレン、2,4-ジイソシアネートースチレン、2,3-ジイソシアネートースチレン、2,5-ジイソシアネートースチレン、3,5-ジイソシアネートースチレン、2,5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、2,5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、3,5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、3,5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、ビス(N-エチル-2-メタクリルアミド)アミン、ビス(N-エチル-2-アクリルアミド)アミン、2,4-ジアミノスチレン、2,5-ジアミノスチレン、3,5-ジアミノスチレン、2,3-ジアミノスチレン、2,4-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、2,5-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、3,5-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、2,3-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、N-アクリロイルトリマー(ヒドロキシメチル)-アミノメタン、1,3-ジメタクリロイル-4,6-ジイソシアネートベンゼン、及び1,3-ジメタクリロイル-4,6-ジアミノ-ベンゼンからなる群から選ばれる請求項19に記載の方法。

【請求項26】 前記のコアーバインダーの前記の部分が前記のシェルに直接化学的に結合される請求項17に記載の方法。

【請求項27】 前記のシェルが、前記のコアーバインダーを形成する重合中に前記のバインダーモノマーの部分と重合するビニル末端ポリマーを含む請求項26に記載の方法。

【請求項28】 ビニル末端ポリマーがポリ尿素及びポリウレタンの少なくとも一種である請求項27に記載の方法。

【請求項29】 界面重縮合がほぼ室温~約50°Cの温度範囲で行われ、且つ遊離基重合が約30°C~約130°Cの温度範囲で行われる請求項18に記載の方法。

【請求項30】 界面重縮合が遊離基重合の開始前に実質的に完結される請求項18に記載の方法。

【請求項31】 油溶性シェルモノマーがポリイソシア

ネートまたはポリアシルハライドであり、且つ水溶性シェルモノマーがポリアミン、ポリオールまたはこれらの混合物である請求項17に記載の方法。

【請求項32】 バインダーモノマーがアクリレートモノマー、メタクリレートモノマーまたはスチリルモノマーである請求項17に記載の方法。

【請求項33】 前記のマイクロカプセルトナーの平均直径が約3~約30ミクロンである請求項17に記載の方法。

【請求項34】 前記の混合物が予備生成されたコアーバインダーを更に含む請求項17に記載の方法。

【請求項35】 前記の着色剤が着色顔料、染料またはこれらの混合物を含む請求項17に記載の方法。

【請求項36】 前記の混合物が有機希釈剤を更に含む請求項17に記載の方法。

【請求項37】 前記の混合物が高剪断ブレンドにより分散される請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般にマイクロカプセルトナー組成物に関するものであり、詳しくは、重合反応により生成された改良されたマイクロカプセルトナー組成物に関する。マイクロカプセルトナーは、ポリマー、バインダー及びトナーの着色剤物質を含むコアー成分がシェル成分により包囲されているトナー粒子を含む。シェルは保護作用を行い、それによりコアー物質は、それが複写溶融定着法中に必要とされるまで無傷に保たれる。本発明のマイクロカプセルトナー組成物は、電子写真画像形成法及びオノグラフィー画像形成法を含む種々の既知の画像形成法に有益である。一つの実施態様に於いて、マイクロカプセルトナー組成物は圧力定着法のために選択でき、この場合、画像は圧力で定着される。圧力定着はイオノグラフィー法で普通であり、この場合、潜像が炭化ケイ素の如き誘電性レシーバーの上に発生される。次いで潜像は静電誘導单一成分現象により導電性マイクロカプセルトナーで階調され、そして单一工程で紙に転写され、同時に圧力で定着し得る(即ち、転写定着し得る)。別の実施態様に於いて、本発明のトナー組成物は、画像階調及び転写が静電により行われ、転写画像が熱または光化学エネルギーの助けにより、またはその助けによらずに熱溶融定着装置または圧力ロールにより別の工程により定着される画像形成装置に使用し得る。

【0002】

【従来の技術】 Crystal らの米国特許第3,974,078号明細書には、樹脂成分の少なくとも大部分が、單一コアーに代えて、複数の不連続領域中で強制なポリマーマトリックス中に封入され分散された軟質ポリマーであるトナーが、開示されている。 Timmerman らの米国特許第3,876,610号明細書には、不飽和モノマーのポリマーと、

7

ノニオン性ポリマーでグラフトされた不飽和モノマーとのグラフトポリマーから主としてつくられた外部エンベロープにより包囲された不飽和モノマーのポリマーからつくられた核を有する粒子を含む静電トナー物質が開示されている。Maitkinの米国特許第4,636,451号明細書には、トナー粒子がポリ尿素の薄い、実質的に連続の表面層、及びポリ尿素のマトリックスを含む内部の部分を含み、マトリックスがその中に含まれる着色剤及び圧力定着性の物質を有する圧力定着性のトナー物質が開示されている。トナー粒子は、圧力の適用後の粒子の崩壊を促進して低圧定着性を可能にするポリ尿素マトリックスにより形成された不連続部分を含む。マイクロカプセルトナーは種々の物理的方法及び機械的方法により調製し得る。化学的方法は、界面重締合反応及び遊離基重合を含む重合反応をしばしば伴う。マイクロカプセルシェルを形成するのには、界面重合が好ましい。このような重合反応を使用してトナーを形成する現在の方法は、あまりに多孔性であり得るシェルを生じ、こうしてコアー物質を早期に飛散させる。多孔性シェルは、複写系の粗悪な操作に関連する多くの問題、例えば、コアーバインダーの拡散、トナー凝聚、ブロッキング（48時間にわたる高温、例えば55°Cに於ける凝聚）、画像オフセット、及びトナーの減少した貯蔵寿命の原因であり得る。コアーバインダーがシェルから拡散して出ていくと、それはトナーを凝聚させる。これは、不十分なトナーの流れ及び転写系中で処理される画像中の画像オフセットの問題を生じる。また、多孔性シェルは破壊する傾向があり、シェル保全性を確保するのに必要な機械的性質に欠ける。減少された多孔度及び増大されたシェル保全性を有するトナーを提供することが所望される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、凝聚及びブロッキングに対して抵抗性であるマイクロカプセルトナーを提供することである。本発明の別の目的は、改良された貯蔵寿命を有するマイクロカプセルトナーを提供することである。本発明の更に別の目的は、画像オフセット問題の原因とならないマイクロカプセルトナーを提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの目的及びその他の目的は、コアー及びシェルを含み、コアーバインダー物質の一部がシェル構造に結合されている改良されたマイクロカプセルトナーを提供することにより達成される。また、トナー組成物の調製法が提供される。この方法では、シェルを形成する界面重締合及びコアーバインダーを形成する遊離基重合に加えて、シェルモノマー及びコアーモノマーの両方と反応し得る多官能試薬が使用される。多官能試薬は、遊離基重合から生じたコアーバインダーの一部を内部のシェル壁部にグラフトするのに効果的に利用できる。また、グラフトは、コアーモ

10

20

30

40

50

8

ノマーと反応し得る官能基を有するシェルモノマーの使用により行うことができる。こうして、本発明は、マイクロカプセルトナー及びマイクロカプセルトナーの調製法に関するものであり、この方法で、必要なシェル保全性、コアーバインダー浸出に対する改良された抵抗性、改良されたトナーの貯蔵安定性、及び改良されたトナーの流動特性を有するマイクロカプセルトナー粒子が形成される。本発明のトナーは、凝聚、ブロッキング及び画像オフセット問題に対して高度に抵抗性である。

【0005】本発明は、コアーバインダー物質の一部がシェル構造に化学的に結合されている改良されたマイクロカプセルトナーを提供する。これは、シェルの内壁上に“シーラント”層を生じ、これはバインダー物質に対するシェルの透過性を実質的に減少する。これは、順に凝聚及びブロッキングを減少し、そうしないとこれらはマイクロカプセルシェルの外表面へのコアーバインダー物質の拡散を生じることがある。一般的な実施態様では、コアーバインダーとシェル壁部の結合はシェルモノマー及びコアーモノマーと多官能試薬の反応によりそれらの重合中に形成される。詳しくは、多官能試薬はその分子構造中にシェル及びコアーのモノマー官能基を有し、これがシェルモノマー及びコアーモノマーとのその反応を可能にする。多官能試薬とシェルモノマーの反応はシェルポリマー中のその混入をもたらし、一方、遊離基重合工程中のコアーモノマーとその反応は、統いてコアーバインダー分子の一部をシェル構造にグラフトするのに利用できる。同様に、上記の別の実施態様では、シェルモノマーの官能基とコアーモノマーの反応はコアーバインダー分子の一部をシェル構造にグラフトするのに利用し得る。この方法の一つの利点は、マイクロカプセル内のコアーバインダー物質の改良された安定性である。その他の利点はシェル構造の増強された強靭性である。一般に、トナーは、バインダー及び着色剤、例えば顔料または染料を含むコアー（これは樹脂物質から形成される）を含み、そしてシェルはコアー物質を保護する強靭な物質、例えばポリ尿素またはポリアミドを含む。また、本発明のトナーは、トナーの内部シェルに結合されたコアーバインダーの層を含む。それ故、トナーは非常に安定であり、そのシェル構造は、それが複写溶融定着法（これはトナーのコアー物質を放出する）中に圧力ロールまたは熱溶融定着装置の如き外部手段により破断されるまで無傷のままである。シェルポリマーへのコアーバインダーの一部の結合を行うために、好適なシェル及びコアーモノマー官能基を含む多官能試薬を使用することが有利であることがわかった。更に詳しくは、多官能試薬は、水溶性シェルモノマー成分、例えばポリアミンまたはポリオールとの反応のために、NCO、COCl等の如きシェルモノマー官能基を含んでもよく、またそれは油溶性ポリイソシアネート成分またはポリアシルハイド成分との反応のためにNCO、COCl等を含んでもよく、同

時にそれはまた遊離基重合へのその関与を可能にするために或る種のコアーモノマー官能基、例えばアクリル基またはメタクリル基を有していてもよい。また、シェルモノマーそれ自身の少なくとも一種は、コアーモノマーと反応し、それによりシェル構造へのコアーバインダー分子の一部のグラフトを行い得る官能基を有していてもよい。

【0006】好ましい実施態様によれば、本発明のトナー組成物は界面重合/遊離基重合法により配合することができ、この方法では、シェル形成及びコアー形成が独立に調節される。本発明は、多種のマイクロカプセルトナー、例えばカラーまたはブラックの圧力-溶融定着マイクロカプセルトナー及び/または熱-溶融定着マイクロカプセルトナーを形成するのに使用できる。このような方法は、下記の工程を含んでもよい。

(1) 有機相が、一種以上のコアーモノマー、一種以上の開始剤、着色剤、シェルモノマー官能基及びコアーモノマー官能基の両方を有する多官能試薬、一種以上の油溶性シェルモノマー、及び任意の有機希釈剤を混合またはブレンドすることにより生成される。また、多官能試薬に代えて、少なくとも一種のシェルモノマーが、コアーモノマーと反応し得る官能基を有してもよい。

(2) 有機物質の得られる混合物が、好適な分散剤または懸濁剤の助けにより水性媒体中で例えば、高剪断ブレンドにより、安定化された微小液滴に分散される。

(3) 次いで一種以上の水溶性シェルモノマーが分散液に添加され、上記の安定化された微小液滴がシェルを形成する界面重結合にかけられる。これはコアー物質のまわりにシェルを生じる。微小液滴相中の多官能試薬は、それが有するシェルモノマー官能基の性質に応じて、微小液滴相中に存在するシェルモノマー成分または水相中の水溶性シェルモノマー成分と反応する。これは、シェルポリマー中の多官能試薬の混入をもたらし、シェル構造上のコアーモノマー官能基の存在を生じる。また、コアーバインダー官能基は、水溶性シェルモノマー及び/または油溶性シェルモノマー上に前もって生成されてもよい。

(4) 次いでコアーモノマーが、新たに形成されたマイクロカプセル内で遊離基重合(これは熟誘導し得る)により重合される。重合中に、コアーモノマーの一部がまたシェルポリマーのコアーモノマー官能基と一緒に重合し、こうしてシェル壁部への得られるコアーバインダーの一部のグラフトを行う。こうして形成されたマイクロカプセル粒子は、その後、洗浄され、好ましくは噴霧乾燥法、流動床乾燥法または凍結乾燥法により乾燥し得る。

【0007】シェルを形成する界面重結合は一般に周囲温度で行われるが、また、選ばれたシェルモノマーの性質及び官能基に応じて高温が使用されてもよい。コアーの遊離基重合は、一般に周囲温度~約100℃、好ましく

は約25℃~約85℃の温度で行われる。更に、一種以上の開始剤が、重合転化率を増大し、且つ所望の分子量及び分子量分布を生じるために使用されてもよい。典型的なコアーモノマーは、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、n-アルキルメタクリレート、n-アルキルアクリレート、分歧アルキルメタクリレート、分歧アルキルアクリレート、塩素化オレフィン、ブタジエン、ビニルフェノール物質、アルコキシアルコキシアルキルアクリレート、アルコキシアルコキシアルキルメタクリレート、シアノアルキルアクリレート及びシアノアルキルメタクリレート、アルコキシアルキルアクリレート及びアルコキシアルキルメタクリレート、メチルビニルエーテル、無水マレイン酸、等を含む。更に詳しくは、コアーモノマーは、付加型モノマー、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソーブチルメタクリレート、ベンチルアクリレート、ベンチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、エトキシプロピルアクリレート、エトキシプロピルメタクリレート、メチルブチルアクリレート、メチルブチルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、メトキシブチルアクリレート、メトキシブチルメタクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノブチルメタクリレート、トリルアクリレート、トリルメタクリレート、スチレン、置換スチレン、及びその他の実質的に均等な付加モノマー、例えばビニルエーテル、無水マレイン酸、等を含むが、これらに限定されない。これらのモノマーは単独で存在してもよく、またはコポリマーを生成するためにモノマーの混合物として存在してもよい。また、モノマーは予備生成されたポリマーと一緒に存在してもよく、その結果、コアーモノマーのその後の重合がポリマーブレンドを生じ、これは相溶性のブレンド(ポリマーが混溶性であり、一様な均一な混合物を生成する)または不相溶性のブレンド(一つのポリマーが他のポリマー内の不連続領域中に存在する)の両方であってもよい。好適なポリマーの例は、好適なコアーモノマーとして上記されたモノマーのポリマーを含むだけでなく、これらのモノマーのコポリマー、例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリレートコポリマー及びスチレン-メタクリレートコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、イソブチレン-イソブレンコポリマー、等を含む。

【0008】特に、予備生成ポリマー中の有機顔料の“ラッシュ”、例えば、約65重量%のスチレン及び約35重量%のn-ブチルメタクリレートからなるコポリマー樹脂中のホスタバーム(Hostaperm) ピンクEが、スチレン及び/またはアクリレートモノマーと混合されてコアー物質を生成でき、続いてこれらのモノマーはシェル形成後に重合されて充分に重合されたコアー(その中で、顔料の分散が極めて均一である)を生成し得ることがわかった。また、ワックスまたはワックスブレンドがコアーに対して約0.5重量%～約20重量%の量でコアーに添加されてもよく、トナーの低温溶融性及び/またはリリース性を改良し得る。ワックスの特別な例は、カンデリラ、蜜蠟、サトウキビワックス、カルナバ蠟、バラフィンワックス、及びその他の同様なワックス、特に約60℃の融点を有するワックスを含む。

【0009】好適なあらゆる着色剤が本発明に使用でき、これらはバイオレット・トナーVT-8015(ポール・ユーリッヒ社)、ノルマンディ(Normandy)マゼンタRD-2400(ポール・ユーリッヒ社)、パリオゲン(Pallogen)バイオレット5100(BASF社)、パリオゲン・バイオレット5890(BASF社)、バーマネント・バイオレットVT2645(ポール・ユーリッヒ社)、ヘリオゲン(Heliogen)グリーンL8730(BASF社)、アルギル(Argyle)グリーンXP-111-S(ポール・ユーリッヒ社)、ブリリアント・グリーン・トナーGR991(ポール・ユーリッヒ社)、リソール(Lithol)スカーレットD3700(BASF社)、トリジン(Tolidine)レッド(アルドリッヂ社)、スカーレット・フォー・サモプラスチックNSD PS PA(ウジン・クールマン・オブ・カナダ社)、E. D. トルイジン・レッド(アルドリッヂ社)、リソール・ルビン・トナー(ポール・ユーリッヒ社)、リソール・スカーレット4440(BASF社)、ポン・レッドC(ドミニオン・カラー社)、ロイヤル・ブリリアント・レッドRD-8192(ポール・ユーリッヒ社)、オラセット(Oracet)ピンクRF(チバ・ガイギー社)、パリオゲン・レッド3872K(BASF社)、パリオゲン・レッド3340(BASF社)、リソール・ファスト・スカーレットL4300(BASF社)、ヘリオゲン・ブルーL6900、L7020(BASF社)、ヘリオゲン・ブルーK6902、K6910(BASF社)、ヘリオゲン・ブルーD6840、D7080(BASF社)、スーダン・ブルーOS(BASF社)、ネオペン(Neopen)ブルーFP4012(BASF社)、PVファスト・ブルーB2G01(アメリカン・ヘキスト社)、イルガライト(Irgalite)ブルーBCA(チバ・ガイギー社)、パリオゲン・ブルー6470(BASF社)、スーダンIII(レッド・オレンジ)(マセソン・コールマン・ベル社)、スーダンII(オレンジ)(マセソン・コールマン・ベル社)、スーダンIV(オレンジ)(マセソン・コールマン・ベル社)、スーダン・オレンジG(アルドリッヂ社)、スーダン・オレンジ220(BASF社)、パリオゲン・オレンジ3040(BASF社)、オルト・オレンジOR(ポール・ユーリッヒ社)、パリオゲン・イエロー-152、1560(BASF社)。

SP社)、リソール・ファスト・イエロー-0991R(BASF社)、パリオトール(Pallotol)イエロー-1840(BASF社)、ノボバーム(Novoperm)イエロー-FGL(ヘキスト社)、バーマネント・イエロー-YE0305(ポール・ユーリッヒ社)、ルモゲン(Lumogen)イエロー-D0709(BASF社)、スコーゲルブL1250(BASF社)、スコーエイエロー-D1355(BASF社)、シコ(Sico)ファスト・イエロー-D1355、D1351(BASF社)、ホスタバーム(Hostaperm) ピンクE(アメリカン・ヘキスト社)、ファンアル(Fanal) ピンクD4830(BASF社)、シングアシア(Cinquaia) マゼンタ(デュポン社)、パリオゲン・ブラックL0084(BASF社)、ピグメント・ブラックK801(BASF社)、及びカーボンブラック、例えばリーガル330(商標)(カボット(Cabot)社)、カーボンブラック5250及びカーボンブラック5750(コロンビア・ケミカルズ社)、バイフェロックス(Bayferrox)8610酸化鉄(モバイ(Mobay)社)、マピコ(Mapico)ブラック酸化鉄(コロンビア社)、TMB-100酸化鉄(マグノックス(Magnox)社)、BK8699酸化鉄(ファイザー(Pfizer)社)、NP608酸化鉄(ノーザン(Northern)ピグメント社)、鉄粉末(シコパー(Sicopur)4068、BASF社)、コバルト粉末(ノア(Noah)ケミカル社)、ニッケル粉末、これらの混合物等を含む。

【0010】コアー物質が、トナーシェルを形成する界面重合反応に続いて遊離基重合により調製される場合、あらゆる好適な遊離基開始剤が使用し得る。開始剤の10時間の半減期の温度は約120℃未満であることが好ましく、約90℃未満であることが更に好ましい。好適な遊離基開始剤は、アゾ型開始剤、例えば2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(シクロヘキサンニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリル))またはこれらのあらゆる組み合わせを含む。また、好適な遊離基開始剤は、過酸化物型開始剤、例えばベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、ルバーソル(Upersol)256(商標)(ペンワルト(Pennwalt)社)、またはこれらのあらゆる組み合わせを含む。典型的には、低温反応性開始剤がコアー物質中に存在し、約50℃～約65℃の温度で活性化される。低温開始剤は、コアーモノマーに対して約0.5～6重量%の量で存在することが好ましく、コアーモノマーに対して約2～約4重量%の量で存在することが更に好ましい。必要により、高温開始剤がまたコアー物質中に存在してもよく、65℃を越える温度で活性化される。高温開始剤は、コアーモノマーに対して0～約2重量%の量で存在してもよく、コアーモノマーに対して約0.5～約1.25重量%の量で存在することが好ましい。

【0011】シェルを形成する界面重合に使用し得る好適な油溶性シェルモノマーは、ベンゼンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トランス-1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(フルカ(Pluka)社)、ドデカンジイソシアネート(デュポン社)、2-メチルベンチルジイソシアネート(デュポン社)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(モバイ社から入手し得るデスマデュールW)、イソネート143L(アップジョン社から入手し得る、4, 4-メチルジフェニルジイソシアネート系液体NDI)、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート(モバイ社から入手し得るデスマデュールRF)、3, 3, 5-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(フルズ(Huls)社)、モンデュールCB-60(モバイ社)、モンデュールCB-75、モンデュールCBR、モンデュールMRS 10、PAPI 27、PAPI 135、PAPI 94、PAPI 901(モバイ社)、イソネート181、イソネート125M、イソネート191、及びイソネート240、塩化アジポイル、塩化フマリル、塩化スペロイル、塩化スクシニル、塩化フタロイル、塩化イソフタロイル、塩化テレフタロイル、エチレングリコールビスクロロホルメート、ジエチレングリコールビスクロロホルメート、等を含む。その他の油溶性シェルモノマーは、ポリエーテルジイソシアネートプレポリマー、例えばデスマデュールM(モバイ社)、デスマデュールゼ-21(モバイ社)、ビプラタン(Vibrathane)B-602(ユニロイヤル社)、ビプラタンB-603(ユニロイヤル社)、ビプラタンB-604(ユニロイヤル社)、ポリエステルプレポリマージイソシアネート、例えばアジブレンL-83(ユニロイヤル社)、アジブレンL-167(ユニロイヤル社)、アジブレンL-252(ユニロイヤル社)、ビプラタン8021(ユニロイヤル社)、ビプラタン6007(ユニロイヤル社)、これらの混合物等を含む。

【0012】シェルを形成する界面重合に使用し得る好適な水溶性シェルモノマーの例は、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ビペラジン、2-メチルビペラジン、m-キシレン- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジアミン、1, 8-ジアミノ- $\alpha$ -メンタン、3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン及び1, 3-シクロヘキサンビス(メチルアミン)(アルドリッヂ社)；1, 4-ジアミノシクロヘキサン及び2-メチルベンタノンジアミン(ダイテク(Dytek)A)(デュポン社)；1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、2, 5-ジメチルビペラジン及びビペラジン(フルカ社)；フッ素を含む1, 2-ジアミノベンゼン(PCR インコーポレーテッド)；及びN, N'-ジメチルエチレンジアミン(アルファ社)；ビスフェノールを含む。2個より多い官能基数を有するその他の水溶性シェルモノマーは、ジエチレントリアミン及びビス(3-アミノプロピル)アミン

(フルカ社)並びにトリス(2-アミノエチル)アミン(TREN-HP)(W.R.グレース社)、テキサコ・ケミカル社からのジェファミン(Jeffamine)ED-600、ED-900、C-346、DU-700及びEDR-148の如きジェファミン物質、等を含む。直接結合には、ジアミンが好ましい。一般に、一種以上の油溶性シェルモノマーが、一種以上の水相シェルモノマーと反応するのに使用し得る。シェルの形成は少なくとも2種のシェルモノマー(一種は有機相に可溶性であり、一種は水相に可溶性である)の間の反応を伴うが、有機相に可溶性の5種以上程度に多くのモノマー及び/または水相に可溶性の5種以上程度に多くのモノマーを反応させて幾つかの実施態様でシェルを形成することができる。幾つかの好ましい実施態様では、有機相に可溶性の2種のモノマー及び水相に可溶性の2種のモノマーを反応させてシェルを形成することができる。典型的なシェルポリマーは、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリエステル、熱可変性液晶ポリエステル、ポリカーボネット、ポリアミド、ポリスルホン、等、またはこれらのポリマーの混合物、例えばポリ(尿素-ウレタン)、ポリ(エステルアミド)、等を含み、これらは好適な末端プレポリマーまたはマクロマー(macromer)と種々の縮合モノマーの重結合反応で生成し得る。例えば、予備生成されたアルコール末端ウレタンプレポリマーは、ジアシルハライドと共に重合して界面反応でポリ(エステル-ウレタン)を生成でき、またはアミン末端アミドプレポリマーはジイソシアネートと共に重合してポリ(尿素-アミド)コポリマーを生成し得る。種々の多官能シェルモノマー、例えばトリアミン、トリイソシアネート、及びトリオールは、架橋剤として約0.01～約30%の少量で使用されてシェル中に剛性及び強度を導入し得る。直接結合のために、ビニル末端ポリマー及びポリウレタンが好ましい。

【0013】シェル構造中にコアーバインダーをグラフトすることを行うのに使用し得る好適な多官能試薬の例は、下記の二官能試薬を含む。イソシアネート-エチルメタクリレート、2-イソシアネート-エチルアクリレート、3-イソシアネート-プロピルメタクリレート、3-イソシアネート-プロピルアクリレート、イソシアネート-ブチルメタクリレート、イソシアネート-ブチルアクリレート、イソシアネート-ベンチルメタクリレート、イソシアネート-ベンチルアクリレート、イソシアネート-ヘキシルメタクリレート、イソシアネート-ヘキシルアクリレート、イソシアネート-ヘブチルメタクリレート、イソシアネート-オクチルメタクリレート、イソシアネート-オクチルアクリレート、イソシアネート-ラウリルメタクリレート、イソシアネート-ドデカンメタクリレート、m-イソシアネート-スチレン、 $\alpha$ -イソシアネート-スチレン、 $\alpha$ -イソシアネート-スチレン、m-イソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -イソシア

ネート- $\alpha$ -メチルスチレン、p-イソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、(3-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(2-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(4-イソシアネート-フェニル)-メタクリレート、(3-イソシアネート-フェニル)-アクリレート、2-アミノ-エチルアクリレート、3-アミノ-プロピルメタクリレート、3-アミノ-プロピルアクリレート、アミノ-ブチルメタクリレート、アミノ-ブチルアクリレート、アミノ-ベンチルメタクリレート、アミノ-ベンチルアクリレート、アミノ-ヘキシルメタクリレート、アミノ-ヘキシルアクリレート、アミノ-ヘプチルメタクリレート、アミノ-ヘプチルアクリレート、アミノ-オクチルメタクリレート、アミノ-オクチルアクリレート、アミノ-ラウリルメタクリレート、アミノ-ドデカンメタクリレート、2-(2-アミノ-エチル)アクリレート、3-アミノ-プロピルメタクリレート、3-アミノ-ブチルアクリレート、アミノ-ブチルメタクリレート、アミノ-ブチルアクリレート、アミノ-ベンチルメタクリレート、アミノ-ヘキシルメタクリレート、アミノ-ヘキシルアクリレート、アミノ-ヘプチルメタクリレート、アミノ-ヘプチルアクリレート、アミノ-オクチルメタクリレート、アミノ-オクチルアクリレート、アミノ-ラウリルメタクリレート、アミノ-ドデカンメタクリレート、シナミド社からTMI(メタ)として入手し得る1-(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-3-(1-メチルエテニル)-ベンゼン、シナミド社からTMI(パラ)として入手し得る1-(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-4-(1-メチルエテニル)-ベンゼン、1モル当たり約200g~1モル当たり約2,000gの低分子量のモノメタクリルオキシ末端エチレンオキサイドブレボリマーを含むメタクリルオキシ末端エチレングリコール、1モル当たり約300g~1モル当たり約60,000gの範囲の分子量を有し、一端で3-アミノプロピル部分、他端で3-(メタクリルアミド)-ブロピル部分で終端されたポリジメチルシロキサン(構造式III)、これらの混合物、等(当業者に知られているその他の二官能試薬を含む)。

【0014】コアーバインダーのグラフトを行ひ得る三官能試薬及び多官能試薬は、ビス-N, N'(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ビス-N, N'(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、ビス-N, N'(3-ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、ビス-N, N'(3-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、2, 4-ジイソシアネート-スチレン、2, 4-ジイソシアネート-スチレン、2, 3-ジイソシアネート-スチレン、2, 5-ジイソシアネート-スチレン、3, 5-ジイソシアネート-スチレン、2, 4-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、ビス(N-エチル-2-メタクリルアミド)アミン、ビス(N-エチル-2-アクリルアミド)アミン、2, 4-ジアミノスチレン、2, 5-ジアミノスチレン、3, 5-ジアミノスチレン、2, 3-ジアミノスチレン、2, 4-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 5-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 5-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 3-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、N-アクリロイルトリス-(ヒドロキシメチル)アミノメタン(アルドリッヂ社から入手し得るNAT)、1, 3-ジメタクリロイル-4, 6-ジイソシアネートベンゼン、1, 3-ジメタクリロイル-4, 6-ジアミノベンゼン、これらの混合物、等を含み、また当業者に知られているその他の三官能試薬及び多官能試薬を含む。

メチルスチレン、3, 5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 5-ジイソシアネート- $\alpha$ -メチルスチレン、ビス(N-エチル-2-メタクリルアミド)アミン、ビス(N-エチル-2-アクリルアミド)アミン、2, 4-ジアミノスチレン、2, 5-ジアミノスチレン、3, 5-ジアミノスチレン、2, 3-ジアミノスチレン、2, 4-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 5-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 5-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 3-ジアミノ- $\alpha$ -メチルスチレン、N-アクリロイルトリス-(ヒドロキシメチル)アミノメタン(アルドリッヂ社から入手し得るNAT)、1, 3-ジメタクリロイル-4, 6-ジイソシアネートベンゼン、1, 3-ジメタクリロイル-4, 6-ジアミノベンゼン、これらの混合物、等を含み、また当業者に知られているその他の三官能試薬及び多官能試薬を含む。

【0015】熱溶融定着可能なマイクロカプセルトナー組成物は、一般に約1~約15重量%、好ましくは約3~約10重量%の一種以上の着色剤; 約2~約30重量%、好ましくは約5~約20重量%のポリマーシェル; 約30~約97重量%、好ましくは約60~約90重量%のコアーポリマー; 及び約0.01~約20重量%、好ましくは約0.1~約15重量%の多官能試薬を含む。予備生成されたコアーバインダーが使用される場合、コアーバインダーを生成するのに有効な量のコアーモノマーがそれに応じて減少される。磁気圧力溶融定着可能なマイクロカプセルトナー組成物は、一般に約25~約70重量%、好ましくは約40~約60重量%の磁性顔料; 約5~約30重量%、好ましくは約5~約20重量%のポリマーシェル; 約5~約40重量%、好ましくは約10~約30重量%のコアーポリマー; 及び約0.01~約20重量%、好ましくは約0.1~約15重量%の多官能試薬を含む。

【0016】カラー熱溶融定着可能なマイクロカプセルトナー組成物の調製のための本発明の方法の例は、(1)(a)トナーの約7重量%の量の選択された顔料粒子、例えばホスタバーム・ピンクE(その顔料は、スチレン-n-ブチルメタクリレートコポリマー(約65%のスチレン及び約35%のn-ブチルメタクリレート)を含む樹脂にフラッシされ、その樹脂は顔料粒子の量(重量基準)にはほぼ等しい量で存在する)；

(b) 予備生成されたポリマー、例えばスチレン-n-ブチルメタクリレートコポリマー(約52重量%のスチレン及び約48重量%のn-ブチルメタクリレート)【この予備生成されたポリマーは、この予備生成されたポリマー+顔料がフラッシされた予備生成されたポリマーの合計重量%がトナーのコアーモノマー/ポリマー混合物成分の約10重量%であるような量で存在する】；

(c) トナーのコアーモノマー/ポリマー混合物成分の約65重量%の量で存在するコアーモノマーまたはモノマーの混合物(モノマー+予備生成されたポリマーの合計量

はトナーの約78重量%である) ;

(d) 一種以上の開始剤(低温反応性開始剤に関して、コアーモノマーの約0.5~約6重量%、好ましくはコアーモノマーの約2~約4重量%の量で存在し、また高温反応性開始剤に関して、コアーモノマーの約0~約2重量%、好ましくはコアーモノマーの約0.5~約1.25重量%の量で存在する) ;

(e) コアーモノマーに溶解された油溶性シェルモノマー(トナーの約5重量%~約30重量%、更に好ましくは約10重量%~約20重量%の量で存在する) ; 及び

(f) コアーモノマーに溶解された油溶性多官能試薬(トナーの約0.01重量%~約20重量%、更に好ましくは約0.1重量%~約5重量%の量で存在する)を含むコアー成分を調製し;

(2) 得られる均一な混合物を、表面活性剤または乳化剤及び、必要により、塩基及び/または消泡成分、例えば2-デカノールの如き脂肪族アルコールを含む水相中に分散させ;

(3) 室温で機械攪拌を保ちながら、約10重量%~約20重量%の量(但し、合計の油溶性及び水溶性の一種以上のシェルモノマーはトナー組成物の20重量%であることを条件とする)の水溶性の第二シェル成分をその分散液に添加し、こうして界面重結合を行い;

(4) 約1時間後に、反応媒体の温度を約8時間~約24時間にわたって約50°C~約130°C、好ましくは約60°C~約95°Cの温度に上昇させ、それによりコアーモノマーの遊離基重合を行い、且つシェルへの一部の得られるコアーバインダーのグラフトを行い;

(5) その後、こうして形成されたトナーを洗浄して表面活性剤を除去し、続いて

(6) 好ましくは流動床乾燥法を使用して、最終トナー生成物を乾燥することを伴う。

【0017】有機混合物を水性媒体中にトナーサイズの微小液滴の形態で分散させるため、またシェル形成及びコアーの封入の前の融合または凝集に対してこれらの液滴を安定化するために、表面活性剤または乳化剤が一般に添加される。多種の表面活性剤、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンスルホン酸塩、ポリビニル硫酸\*

\*エステル塩、カルボキシル化ポリビニルアルコール、水溶性ブロックコポリマー、アラビアゴム、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、タイロース(Tylose)(フルカ社)、メトセル(ダウ・ケミカル社)、四級アミン官能化セルロース誘導体、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイドのブロックコポリマー、ゼラチン、フタレート化ゼラチン及びアルギン酸のスクシニ化ゼラチン塩が使用し得る。また、その他に、

10 水溶性無機塩、例えばポリリン酸三ナトリウム、ポリリン酸三カルシウム、等が、分散液を安定化するのに使用し得る。

【0018】ポリマーシェルの形成に適した界面重合法の例が、米国特許第4,000,087号及び同第4,307,169号明細書に説明されており、その開示が参考として本明細書に含まれる。本発明のマイクロカプセル検電器マークリング粒子を破断するのに必要とされる圧力は、主としてマイクロカプセルのサイズ、並びにシェルの厚さ及び強靭性に依存する。比較的大きく、薄いシェルカプセルは、原則として、小さいサイズのカプセルよりも圧力により破断し易いことが明らかである。カプセルのサイズは、分散及び乳化の上記の工程中の攪拌または混合の適当な速度の選択により正確に調節し得る。本発明の特別な実施態様に於いて、界面重結合反応はビニル基を含むポリ尿素シェルまたはポリウレタンシェルの製作に誘導し得る。この反応は、次式により表される市販のビニルを含むイソシアネート(TMI)を利用する。

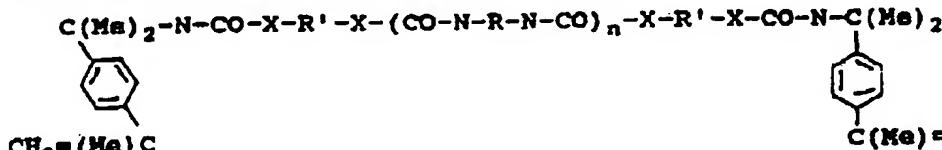
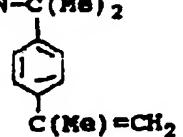
【化2】



30

約1/99~約20/80、好ましくは約1/99~約10/90の重量比のビニルイソシアネートとジイソシアネートが、油溶性シェルモノマーとして使用される。水溶性シェルモノマーはジアミン及びビスフェノールから選ぶことができる。油溶性モノマー及び水溶性モノマーの界面結合は、下記のようなビニル末端ポリ尿素及びポリウレタンを生じる。

【化3】



(I)

+

(II)

(式中、 $\text{X}-\text{R}'-\text{X}$ はシェル形成に使用される一種以上の水溶性シェルモノマー部分に相当し、 $\text{N}-\text{R}-\text{N}$ は

シェル形成に使用される油溶性シェルモノマー部分に相当し、且つ $n$ 及び $m$ は重合度を表し、約1~約10,000で

ある)得られるシェルポリマーのビニル基は、その後、コアーモノマーとのコアー重合に関与し、こうしてシェル構造へのコアーバインダー分子の化学結合を得る。二つの型のプレポリマーが、この実施態様に使用される。

2個のビニル末端基を含むプレポリマーIは、おそらく、コアー重合後にABA型トリプロックポリマー(A及びBは得られるポリマーのセグメントを表す)を生じる。プレポリマーIIはABジプロックを生じる。いずれの場合にも、Bセグメントは実質的にポリマーIまたはポリマーIIであり、Aセグメントはコアーポリマーの構造を有する。その結果、Aセグメントは定着セグメントまたは相溶化セグメントのように作用でき、これらのセグメントはコアーシェル相溶性並びに粒子全体の保全性及び不透過性を改善し得る。

【0019】本発明の別の実施態様に於いて、ビニル末端ポリ尿素、ポリウレタン、ポリエステルまたはポリアミドシェルポリマーは、ビニルを含むフェノール、例えばp-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、及びp-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、またはビニルを含むアミン、例えばアミノスチレン及びメタクリルアミドを使用することにより調製し得る。約5/95～約20/80の重量比のビニルフェノールとビスフェノール(またはビニルアミン及びジアミン)が、水溶性シェルモノマーとして使用される。油溶性シェルモノマーは、ポリイソシアネートまたはポリアシルハライドから選ぶことができる。本発明の別の実施態様は、反応性末端基を有してシェルポリマーへのコアーバインダーの結合を得ることを可能にする好適な多官能試薬の利用に関する。好ましい実施態様に於いて、多官能試薬はポリシロキサン部分を含む。低表面エネルギーのポリシロキサン基の存在は、トナー物質が凝集し、ブロッキングする傾向を排除することができるだけでなく、画像オフセット問題を軽減する。トナー定着特性はポリシロキサン部分の存在により強化される。原則として、シェル及び/またはモノマーまたはプレポリマーと重合し得る反応基を有するあらゆる二官能試薬が、必要なグラフトを生じるのに有効であり得る。しかしながら、トナーの定着特性を強化し、またトナーの画像オフセット問題を排除するために、二官能試薬はまた、低表面エネルギー物質、例えば、ポリシロキサン、ペルフルオロカーボンまたはポリエーテルを、その構造内に含むべきである。一般に、本発明の目的を達成するのに適したこのような二官能のモノマーまたはプレポリマーは、構造式(III)で示されたようなポリシロキサン、もしくは構造式(IV)で示されたようなポリエーテル、または構造式(V)で示されたようなペルフルオロカーボンを含む。式中、Yは一種以上のコアーモノマーまたはプレポリマーと反応し得るメタクリルオキシ、アシルオキシまたはその他の官能基であってもよく、Xは一種以上のシェルモノマーまたは一種以上のプレポリマーと反応し得るヒドロキシ、アミノ、

チオール、またはイソシアネート部分を表し、且つnは反復セグメントの数を表し、一般に約1～約5000単位である。

【化4】



(III)



(IV)



(V)

【0020】本発明を、下記の非限定的な実施例により更に説明するが、これらの実施例は説明することのみを目的とするものであり、本発明を実施例に記載された物質、条件、プロセスバラメーター等に限定すること目的とするものではないことが理解される。

【0021】

【比較例】以下の比較例は、ポリ尿素シェル、ポリ(ラウリルメタクリレート)、及び酸化鉄顔料を含む17ミクロンの磁気マイクロカプセル圧力定着可能なトナーの調製を示す。ラウリルメタクリレート(113.0g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、イソネート143L(47.0g、アップジョン・ケミカル社から入手し得る)、パゾ52(1.6g)、及びパゾ64(1.6g)の混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトロンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。これに酸化鉄(300g、モバイ社から入手し得るバイフェロックス8610)を添加し、その混合物を8,000rpmで3～5分間ブレンドする。次いで、得られるスラリーに、0.10%のポリ(ビニルアルコール)水溶液(Mw=96,000、88%ヒドロキシル化されたもの)1リットルを添加し、続いてその生成物を9,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル搅拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでビス-(3-アミノプロピル)-ビペラジン(33.0g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間搅拌する。続いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90℃まで45分間にわたって上昇させ、次いでこの温度で更に6時間保つ。40 室温に冷却した後、封入された粒子生成物を重力により反応ケトルの底に沈降させ、水性部分をデカントして除く。この洗浄操作を、水相が透明になるまで6回繰り返す。湿った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、噴霧乾燥されたアクアダク(Aquadaq)B(アケソン・コロイズ社)18gを含む水10部で希釈し、得られる懸濁液を噴霧乾燥にかけ、それにより黒色マイクロカプセルトナー物質(350g)を易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。上記の封入粒子120.0g及びカーボンプラック(BP200、カボット・ケミカル社)0.8gの混合物をライ

21

トニン(Lightnin)CBM ドライブレンダー中で3,000rpmで2分間ドライブレンドし、続いてステアリン酸亜鉛3.3gを添加し、続いて3000rpmで6分間更にドライブレンドする。次いで、得られるドライブレンドトナーを63ミクロンのスクリーンにより篩分けし、コウルター・エレクトロニクス社から入手し得るコウルター・カウンター型式ZMにより測定したところ、17.2ミクロンの容積平均粒径及びL. 33の粒度分布を示す。

【0022】トナーの体積抵抗率を、U字形磁石の上にある1cm<sup>3</sup>のセルに上記の粉末トナー試料を静かに満たすことにより測定する。セルの二つの向かい合った壁は、1cm x 1cmの導電性金属プレートを含む。また、セルのその他の壁及び底は1cm x 1cmの寸法であるが、絶縁材を含む。10ボルトの電圧をプレートを横切って適用し、電位計を使用してプレート中に流れる電流を測定する。飽和磁気モーメントが知られている(55emu/g)ニッケル標準器を使用して、その装置を基準化する。ニッケル試料を、2,000 ガウスの飽和磁場で二つの磁極面間で磁化し、その結果、誘導磁場はセルの面の一つに垂直である。ニッケル試料が飽和磁場から取り出される時に誘導される総電流を測定する。次に、同じ条件下でトナー試料により誘導される総電流を、また測定する。次いで、封入トナーの飽和磁気モーメントが、試料1g当たりのその誘導電流をニッケル試料の誘導電流に対して基準化することにより得られる。この例のトナーに関して、飽和磁気モーメントを測定したところ、52emu/gであり、その体積抵抗率を測定したところ、5x10<sup>5</sup> Ω-cmである。先に調製したトナーをゼロックス4060(商標)プリンターで評価する。階調画像を2,000psi(141kg/cm<sup>2</sup>)の転写定着(transfix)圧力で紙に転写定着する。プリント品質をチェックボード・プリント・パターンにより評価する。画像の光学密度を標準積算デンシトメーターで測定する。画像定着を、基準化スコッチテープ引張法により測定し、最初の画像の光学密度に対するテープ試験後に保持される画像の光学密度の比率(%)として表す。画像スミアリングは、特定のサイクル時間にわたって適用される力のものとブランク紙を使用して、溶融定着されたチェックボード・プリントを手でこすり、そのページの非印刷領域及び印刷領域の表面清浄さ(cleanliness)を見ることにより定性的に評価する。紙の画像ゴーストを目視で評価する。上記の比較トナーに関して、画像定着レベルは84%であり、画像スミアリング及び画像ゴーストを、この機械で最初のプリントから試験して観察し、これらは少なくとも2000のプリントまで持続する。トナーは数週間の貯蔵で凝集に対して抵抗を示さず、しかも55°Cで48時間加熱した場合に、ひどい凝集またはブロッキング傾向を示す。

【0023】

【実施例】実施例1

以下の実施例は、シアナミド社からTMI(メタ)として入

50

22

手し得る多官能試薬、1-(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-3-(1-メチルエテニル)-ベンゼンを使用する19ミクロンの圧力定着可能な磁性マイクロカプセルトナーの調製を示す。ラウリルメタクリレート(112.0g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、1-(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-3-(1-メチルエテニル)-ベンゼン(0.5、シアナミド社からTMI-メタとして入手し得る)、イソネート143L(47.0g)、パゾ52(1.6g)、及びパゾ6(1.6g)の混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトリオンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。これに酸化鉄(300g、モバイ社から入手し得るバイフェロックス8610)を添加し、その混合物を8,000rpmで3~5分間ブレンドする。次いで、得られるスラリーに、0.10%のポリ(ビニルアルコール)水溶液(Mw=96,000、88%ヒドロキシル化されたもの)1リットルを添加し、続いてその生成物を9,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル攪拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでビス-(3-アミノプロピル)-ビペラシン(33.0g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間攪拌する。続いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90°Cまで45分間にわたって上昇させ、次いでこの温度で更に6時間保つ。室温に冷却した後、封入された粒子生成物を重力により反応ケトルの底に沈降させ、水性部分をデカントして除く。この洗浄操作を、水相が透明になるまで6回繰り返す。温った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、噴霧乾燥されたアクアダクB(アケソン・コロイズ社)18gを含む水10部で希釈し、得られる懸濁液を噴霧乾燥にかけ、それにより黒色マイクロカプセルトナー物質360gを易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。上記の封入粒子120.0g及びカーボンブラック(BP200、カボット・ケミカル社)0.8gの混合物をライトニンCBM ドライブレンダー中で3,000rpmで2分間ドライブレンドし、続いてステアリン酸亜鉛3.3gを添加し、続いて3000rpmで6分間ドライブレンドする。比較例に示した操作により測定したところ、このトナーの体積抵抗率は4.0x10<sup>5</sup> Ω-cmであり、磁気飽和は49emu/gである。容積平均粒径を測定したところ、19ミクロンであり、粒度分布は1.36である。実施例1の先に調製したトナーを、比較例に記載されたと同様の条件及び評価方法を使用してゼロックス4060(商標)プリンターで評価する。実施例1のトナーは80%の画像定着レベルを示し、この機械で最初のプリントから少なくとも2000のプリントまで試験して画像スミアリング及び画像ゴーストは観察されない。そのトナーは数ヶ月の貯蔵で凝集に対して抵抗性を示し、しかも55°Cで48時間加熱した場合に凝集またはブロッキングを示さない。

【0024】実施例2

以下の実施例は、多官能試薬、2-イソシアネートエチルメタクリレートを使用する17ミクロンの圧力定着可能な磁性マイクロカプセルトナーの調製を示す。ラウリルメタクリレート(112.5g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、2-イソシアネートエチルメタクリレート(0.50g)、イソネート143L(42.0g)、デスマデュールE-21(5.7g)、パゾ52(1.6g)、及びパゾ64(1.6g)の混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトロンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。これに酸化鉄(300g、モバイ社から入手し得るバイフェロックス8610)を添加し、その混合物を8,000rpmで3~5分間ブレンドする。次いで、得られるスラリーに、0.11%のポリ(ビニルアルコール)水溶液(Mw=96,000、88%ヒドロキシル化されたもの)1リットルを添加し、統いてその生成物を9,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル搅拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでビス-(3-アミノプロピル)-ビペラジン(33.0g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間搅拌する。統いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90℃まで45分間にわたって上昇させ、反応混合物をこの温度で更に6時間保つ。室温に冷却した後、封入された粒子生成物を重力により反応ケトルの底に沈降させ、水性部分をデカントして除く。この洗浄操作を、水相が透明になるまで6回繰り返す。温った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、噴霧乾燥されたアクアダクB(アケソン・コロイズ社)18gを含む水10部で希釈し、得られる懸濁液を噴霧乾燥にかけ、それにより黒色マイクロカプセルトナー物質355gを易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。

【0025】上記の封入粒子120.0g及びカーボンブラック(BP200、カボット・ケミカル社)0.8gの混合物をライトニンCBMドライブレンダー中で3,000rpmで2分間ドライブレンドし、統いてステアリン酸亜鉛3.3gを添加し、統いて3000rpmで6分間更にドライブレンドする。比較例に示した操作により測定したところ、このトナーの体積抵抗率は $3.0 \times 10^6 \Omega \text{-cm}$ であり、磁気飽和は48emu/gである。容積平均粒径を測定したところ、17ミクロンであり、粒度分布は1.32である。実施例2の先に調製したトナーを、比較例に記載されたと同様の条件及び評価方法を使用してゼロックス4060(商標)プリンターで評価する。実施例2のトナーは75%の画像定着レベルを示し、この機械で最初のプリントから少なくとも2000のプリントまで試験して画像スミアリング及び画像ゴーストは観察されない。そのトナーは数ヶ月の貯蔵で凝集に対して抵抗性を示し、しかも55℃で48時間加熱した場合に凝集またはブロッキング傾向を示さない。

## 【0026】実施例3

以下の実施例は、多官能試薬、2-イソシアネートエチ

ルーメタクリレートを使用する16ミクロンの圧力定着可能な磁性マイクロカプセルトナーの調製を示す。ラウリルメタクリレート(112.5g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、2-イソシアネートエチルメタクリレート(0.50g)、ビプラタン-146(47g、ユニロイヤル・カナダ社から入手し得る)、パゾ52(1.6g)及びパゾ64(1.6g)の混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトロンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。これに酸化鉄(300g、モバイ社から入手し得るバイフェロックス8610)を添加し、その混合物を8,000rpmで3~5分間ブレンドする。次いで、得られるスラリーに、0.12%のポリ(ビニルアルコール)水溶液(Mw=96,000、88%ヒドロキシル化されたもの)1リットルを添加し、統いてその生成物を9,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル搅拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでダイテクA(22.0g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間搅拌する。統いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90℃まで45分間にわたって上昇させ、次いでこの温度で更に6時間保つ。室温に冷却した後、封入された粒子生成物を重力により反応ケトルの底に沈降させ、水性部分をデカントして除く。この洗浄操作を、水相が透明になるまで6回繰り返す。温った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、噴霧乾燥されたアクアダクB(アケソン・コロイズ社)18gを含む水10部で希釈し、得られる懸濁液を噴霧乾燥にかけ、それにより黒色マイクロカプセルトナー物質355gを易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。上記の封入粒子120.0g及びカーボンブラック(BP200、カボット・ケミカル社)0.8gの混合物をライトニンCBMドライブレンダー中で3,000rpmで2分間ドライブレンドし、統いてステアリン酸亜鉛3.3gを添加し、統いて3000rpmで6分間ドライブレンドする。比較例に示した操作により測定したところ、このトナーの体積抵抗率は $3.0 \times 10^6 \Omega \text{-cm}$ であり、磁気飽和は48emu/gである。容積平均粒径を測定したところ、15ミクロンであり、粒度分布は1.32である。実施例3の先に調製したトナーを、比較例に記載されたと同様の条件及び評価方法を使用してゼロックス4060(商標)プリンターで評価する。実施例3のトナーは77%の画像定着レベルを示し、この機械で最初のプリントから少なくとも2000のプリントまで試験して画像スミアリング及び画像ゴーストは観察されない。そのトナーは数ヶ月の貯蔵で凝集に対して抵抗性を示し、しかも55℃で48時間加熱した場合に凝集またはブロッキング傾向を示さない。

## 【0027】実施例4

以下の実施例は、構造式III(式中、Yはメタクリルオキシ官能基であり、且つXはアミノ官能基である)の多官能ポリシロキサンを使用する16ミクロンの圧力定着可能

な磁性マイクロカプセルトナーの調製を示す。3-アミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン(13g,  $M_w=2,500$ 、パートラーチ(Pertrach)社から入手し得る)に、塩化メタクリロイル(0.54g)を添加し、続いてトリエチルアミン(0.5g)を添加し、この混合物を室温で一夜攪拌する。次いで、上記の混合物に、ラウリルメタクリレート(100g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、2-イソシアネートエチル-メタクリレート(0.50g)、イソネート143L(47g、アップジョン・ケミカル社から入手し得る)、パゾ52(1.6g)、及びパゾ64(1.6g)を添加し、この混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトロンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。この混合物に酸化鉄(300g、モバイ社から入手し得るバイフェロックス8610)を添加し、その混合物を8,000rpmで3~5分間ブレンドする。次いで、得られるスラリーに、0.11%のポリ(ビニルアルコール)水溶液( $M_w=96,000$ 、88%ヒドロキシル化されたもの)1リットルを添加し、続いてこの混合物を9,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル攪拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでダイテクA(21.5g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間攪拌する。続いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90°Cまで45分間にわたって上昇させ、反応混合物をこの温度で更に6時間保つ。室温に冷却した後、封入された粒子生成物を重力により反応ケトルの底に沈降させ、水性部分をデカントして除く。この洗浄操作を、水相が透明になるまで6回繰り返す。温った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、噴霧乾燥されたアクアダクB(アケソン・コロイズ社)18gを含む水10部で希釈し、得られる懸濁液を噴霧乾燥にかけ、それにより黒色マイクロカプセルトナー物質365gを易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。上記の封入粒子120.0g及びカーボンブラック(BP200、カボット・ケミカル社)0.8gの混合物をライトニンCBMドライブレンダー中で3,000rpmで2分間ドライブレンドし、続いてステアリン酸亜鉛3.3gを添加し、続いて3000rpmで6分間ドライブレンドする。比較例に示した操作により測定したところ、このトナーの体積抵抗率は $6.0 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ であり、磁気飽和は50emu/gである。容積平均粒径を測定したところ、16ミクロンであり、粒度分布は1.30である。実施例4の先に調製したトナーを、比較例に記載されたのと同様の条件及び評価方法を使用してゼロックス4060(商標)プリンターで評価する。実施例4のトナーは87%の画像定着レベルを示す。この機械で最初のプリントから少なくとも2000のプリントまで試験して画像スミアリング及び画像ゴーストは観察されない。そのトナーは数ヶ月の貯蔵で凝聚に対して抵抗性を示し、しかも55°Cで48時間加熱した場合に凝聚またはブロッキング傾向を示さない。

## 【0028】実施例5

以下の実施例は、構造式III(式中、Yはメタクリルオキシ官能基であり、且つXはアミノ官能基である)の多官能ポリシロキサンを使用する15ミクロンの圧力定着可能な磁性マイクロカプセルトナーの調製を示す。3-アミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン(13g,  $M_w=27,000$ 、パートラーチ社から入手し得る)に、塩化メタクリロイル(0.05g)を添加し、続いてトリエチルアミン(0.5g)を添加し、この混合物を室温で一夜攪拌する。次いで、上記の混合物に、ラウリルメタクリレート(100g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、2-イソシアネートエチル-メタクリレート(0.50g)、イソネート143L(47g、アップジョン・ケミカル社から入手し得る)及びパゾ52(1.6g)、パゾ64(1.6g)を添加し、この混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトロンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。この混合物に酸化鉄(300g、モバイ社から入手し得るバイフェロックス8610)を添加し、その混合物を8,000rpmで3~5分間ブレンドする。次いで、得られるスラリーに、0.12%のポリ(ビニルアルコール)水溶液( $M_w=96,000$ 、88%ヒドロキシル化されたもの)1リットルを添加し、続いてこの混合物を9,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル攪拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでダイテクA(21.5g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間攪拌する。続いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90°Cまで45分間にわたって上昇させ、反応混合物をこの温度で更に6時間保つ。室温に冷却した後、封入された粒子生成物を重力により反応ケトルの底に沈降させ、水性部分をデカントして除く。この洗浄操作を、水相が透明になるまで6回繰り返す。温った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、噴霧乾燥されたアクアダクB(アケソン・コロイズ社)18gを含む水10部で希釈し、得られる懸濁液を噴霧乾燥にかけ、それにより黒色マイクロカプセルトナー物質363gを易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。

【0029】上記の封入粒子120.0g及びカーボンブラック(BP200、カボット・ケミカル社)0.8gの混合物をライトニンCBMドライブレンダー中で3,000rpmで2分間ドライブレンドし、続いてステアリン酸亜鉛3.3gを添加し、続いて3000rpmで6分間ドライブレンドする。比較例に示した操作により測定したところ、このトナーの体積抵抗率は $2.0 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ であり、磁気飽和は51emu/gである。容積平均粒径を測定したところ、15ミクロンであり、粒度分布は1.31である。実施例5の先に調製したトナーを、比較例に記載されたのと同様の条件及び評価方法を使用してゼロックス4060(商標)プリンターで評価する。実施例5のトナーは85%の画像定着レベルを示す。この機械で最初のプリントから少なくとも2000のプリント

リントまで試験して画像スミアリング及び画像ゴーストは観察されない。そのトナーは数ヶ月の貯蔵で凝集に対して抵抗性を示し、しかも55°Cで48時間加熱した場合に凝集またはブロッキング傾向を示さない。

【0030】実施例6

以下の実施例は、多官能試薬、2-イソシアネートエチルメタクリレートを使用する11ミクロンの熱溶融定着可能な着色マイクロカプセルトナーの調製を示す。ラウリルメタクリレート(103g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、2-イソシアネートエチルメタクリレート(0.50g)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(35g、シアナミド社からTMXDIとして入手し得る)、バゾ52(1.6g)、バゾ64(1.6g)及びヘリオゲン・ブルー顔料(4.5g、BASFから入手し得る)の混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトロンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。次いで、得られるスラリーに、1%のタイロース水溶液(フルカ社から入手し得る)1リットルを添加し、続いてその生成物を10,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル攪拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでダイテクA(14.0g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間攪拌する。続いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90°Cまで3時間にわたって上昇させ、反応混合物をこの温度で更に3時間保つ。室温に冷却した後、封入された粒子生成物を遠心分離により除去し、トナー粒子を、水相が透明になるまで水中の懸濁により繰り返して洗浄し、続いて遠心分離する。温った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、遠心分離により濃縮し、凍結乾燥する。シアンマイクロカプセルトナー物質の得られる乾燥トナー生成物(190g)を易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを、CSCサイエンティフィック社から入手し得るメカニカル・シーブ・シェーカーを使用して63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。このトナーの容積平均粒径は11ミクロンであり、粒度分布は1.32であることがわかった。上記の封入粒子50g及びエーロシル(Aerosil)R812 0.25gの混合物をライトニンCBMドライブレンダー中で3,000rpmで5分間ドライブレンドする。3重量%の上記のシアントナー(30g)とゼロックス1075磁性キャリヤー(970g)を含む現像剤組成物1kgを、二成分を30分間ロール混練することにより調製する。次いでゼロックス1075プリンターを使用してゼログラフィー画像をつくり、最初に優れたコピー品質の画像を生じ、これは少なくとも2000のプリントサイクルまでバックグラウンドを生じないで持続し、オフセット現象は観察されなかった。トナーは数ヶ月の貯蔵で凝集に対して抵抗性を示し、しかも55°Cで48時間加熱した場合に凝集またはブロッキング傾向を示さない。

【0031】実施例7

以下の実施例は、構造式III(式中、Yはメタクリルオキ

シ官能基であり、且つXはアミノ官能基である)の多官能ポリシロキサンを使用する7ミクロンの熱溶融定着可能な着色マイクロカプセルトナーの調製を示す。3-アミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン(13g、Mw=27,000、パートラーチ社から入手し得る)に、塩化メタクリロイル(0.05g)を添加し、続いてトリエチルアミン(0.05g)を添加し、この混合物を室温で一夜攪拌する。次いで、上記の混合物に、ラウリルメタクリレート(103g、ローム・アンド・ハース社からロクリル320として入手し得る)、ステアリルメタクリレート(69.3g)、デスマデュールW(35g、モバイ社から入手し得る)、パゾ52(1.6g)、パゾ64(1.6g)、及びリソール・スカーレット顔料(4.5g、BASF社から入手し得る)を添加し、この混合物を、G45/Mプローブを備えたIKA T-50ポリトロンを使用して30秒で4,000rpmで充分混合する。次いで、得られるスラリーに、1%のタイロース水溶液(フルカ社から入手し得る)1リットル、ドデカン硫酸ナトリウム(0.20g、フルカ社から入手し得る)を添加し、続いてこの混合物を10,000rpmで2分間均質化する。得られる分散液を、メカニカル攪拌機を備えた2リットルのケトルに移す。次いでダイテクA(14.0g)をフラスコに添加し、得られる混合物を室温で1時間攪拌する。続いて、反応混合物を油浴中で加熱し、その際、浴の温度を周囲温度から90°Cまで3時間にわたって上昇させ、反応混合物をこの温度で更に3時間保つ。室温に冷却した後、封入された粒子生成物を遠心分離により除去し、トナー粒子を、水相が透明になるまで水中の懸濁により繰り返して洗浄し、続いて遠心分離する。温った封入粒子を180ミクロンのスクリーンにより篩分けし、遠心分離により濃縮し、凍結乾燥する。赤色マイクロカプセルトナー物質の得られる乾燥トナー生成物(195g)を易流動性粉末として得る。次いで、得られる乾燥トナーを、CSCサイエンティフィック社から入手し得るメカニカル・シーブ・シェーカーを使用して63ミクロンのスクリーンにより篩分ける。このトナーの容積平均粒径は7ミクロンであり、粒度分布は1.33であることがわかった。上記の封入粒子50g及びエーロシルR812 0.25gの混合物をライトニンCBMドライブレンダー中で3,000rpmで5分間ドライブレンドする。3重量%の上記の赤色トナー(30g)とゼロックス9200磁性キャリヤー(970g)を含む現像剤組成物1kgを、二成分を30分間ロール混練することにより調製する。次いでゼロックス9200プリンターを使用してゼログラフィー画像をつくり、優れたコピー品質の画像を生じ、これは少なくとも2000のプリントサイクルまでバックグラウンドを生じないで持続し、オフセット現象は観察されなかった。トナーは数ヶ月の貯蔵で凝集に対して抵抗性を示し、しかも55°Cで48時間加熱した場合に凝集またはブロッキング傾向を示さない。本発明を特別な好ましい実施態様に関して説明したが、本発明は示された特別な実施例に限定されず、その他の実施態様及び改良

が、本発明の精神及び範囲から逸脱しないで当業者によ  
りなし得る。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベン エス オング  
カナダ エル5エル 4ヴィ9 オンタリ  
オ ミシソーガ ハーヴィー クレツセン  
ト 2947

(72)発明者 ピン アール シエ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580  
ウェブスター レゼントヴィユー レー  
ン 1092

(72)発明者 ロバート マクナマラ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14613  
ロヂエスター エレクトリック アベニ  
ユー 117